



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C03C 17/42	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/23549 (43) Date de publication internationale: 4 juin 1998 (04.06.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02068 (22) Date de dépôt international: 18 novembre 1997 (18.11.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/14405 26 novembre 1996 (26.11.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AZZOPARDI, Marie-José [FR/FR]; 35, rue Condorcet, F-75009 Paris (FR). DELATTRE, Laurent [FR/FR]; 83, rue Château des Rentiers, F-75013 Paris (FR). TALPAERT, Xavier [FR/FR]; 46, avenue Simon Bolivar, F-75019 Paris (FR). (74) Mandataire: LEBAS, Jean-Pierre; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).		(81) Etats désignés: JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: SUBSTRATE WITH IMPROVED HYDROPHILIC OR HYDROPHOBIC PROPERTIES, COMPRISING IRREGULARITIES (54) Titre: SUBSTRAT A PROPRIETES HYDROPHILES OU HYDROPHOBES AMELIOREES, COMPORTANT DES IRREGULARITES (57) Abstract <p>The invention concerns a substrate with at least one part of one of its faces having a geometry, optionally obtained by a coating, and which differs from that of that of an ideally even lap, perfectly plane or even slightly convex, in that it has a surface with bulges and hollows capable of being defined by submicron dimensions which, largely, belong to at least two different categories the respective representative values of which vary by a factor at least equal to 5 and at most equal to 1/5. This substrate is useful for an antisoiling and antimist or rainproof glazing. The invention also concerns the methods for preparing the substrate.</p> (57) Abrégé <p>Substrat dont au moins une partie d'au moins une des faces présente une géométrie, éventuellement obtenue au moyen d'un revêtement, et qui diffère de celle d'une nappe régulière idéale, parfaitement plane ou même légèrement bombée, en ce qu'elle présente un relief en bosses et creux pouvant être définis par des dimensions submicroniques qui, dans leur quasi-totalité, appartiennent à au moins deux classes différentes dont les valeurs représentatives respectives varient d'un facteur au moins égal à 5 ou au plus égal à 1/5; applications de ce substrat à un vitrage anti-salissures et anti-buée ou anti-pluie; procédés de préparation de substrat.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5 **SUBSTRAT À PROPRIÉTÉS HYDROPHILES OU HYDROPHOBES**

AMÉLIORÉES, COMPORTANT DES IRRÉGULARITÉS

10

15 L'invention est relative aux substrats, notamment transparents, auxquels on souhaite de préférence conférer les propriétés d'hydrophobie/oléophobie ou d'hydrophilie/oléophilie, en vue d'obtenir certains effets anti-pluie/anti-salissures, respectivement anti-buée. A cette fin, ces substrats sont, par exemple, munis de revêtements dans le cadre de la

20 fabrication de vitrages d'applications diverses, comme les vitrages pour véhicules de transport ou pour le bâtiment.

 Il est connu d'incorporer à la surface de substrats de diverses natures les fonctions d'hydrophobie/oléophobie ou d'hydrophilie/oléophilie. Ces fonctions ont toutes deux trait à la mouillabilité des substrats.

25 La propriété d'hydrophobie/oléophobie d'un substrat consiste en ce que les angles de contact entre un liquide et ce substrat sont élevés, par exemple de l'ordre de 120° pour l'eau. Le liquide a alors tendance à s'écouler aisément, sous forme de gouttes, sur le substrat, par simple gravité si le substrat est incliné, ou sous l'effet de forces aérodynamiques dans le cas d'un

30 véhicule en mouvement. Des agents connus pour conférer cette propriété d'hydrophobie/oléophobie sont, par exemple, des alkylsilanes fluorés tels que décrits dans la demande de brevet EP-A1-0 675 087. Ils sont appliqués de manière connue en solution selon des modes de dépôt classiques avec ou sans

chauffage.

Au contraire, la propriété d'hydrophilie/oléophilie d'un substrat se manifeste par de faibles angles de contact entre un liquide et ce substrat, de l'ordre de 5° pour l'eau sur du verre propre. Cette propriété favorise la formation de films liquides fins transparents, au détriment de celle de buée, constituée de minuscules gouttelettes nuisant à la visibilité à travers un substrat transparent. De nombreux agents hydrophiles, notamment hydroxylés, tels que des poly ((méth)acrylates d'hydroxyalkyle) sont utilisés à cette fin, de manière connue, pour des substrats transparents. Certains composés, dits photocatalytiques, tels que TiO_2 , sont d'autre part utilisés, notamment en association avec des substrats verriers, non seulement pour leur caractère hydrophile après exposition à la lumière, mais aussi pour leur aptitude à dégrader, par un processus d'oxydation radicalaire, les salissures d'origine organique. Il est connu de déposer des revêtements à propriété photocatalytique comprenant TiO_2 à partir d'au moins un précurseur de titane, le cas échéant en solution, par pyrolyse en phase liquide, par une technique sol-gel ou encore par pyrolyse en phase vapeur.

Conformément à ce qui précède, la propriété d'hydrophobie/oléophobie s'apprécie quantitativement par la mesure de l'angle de contact formé, le plus souvent, par une goutte d'eau, sur un substrat donné. A défaut d'indication supplémentaire, cet angle de contact est mesuré pour un substrat horizontal. En réalité, comme déjà mentionné ci-dessus, c'est le comportement de gouttes de liquide en dynamique qui est visé par le fait de conférer une hydrophobie à un substrat. Ceci vaut aussi bien pour les substrats statiques sensiblement verticaux tels que les vitrages extérieurs pour le bâtiment, les vitrages de douches, que pour les vitrages de véhicules de transport. Or, dans le cas d'une goutte de liquide sur un substrat incliné par rapport à l'horizontale, on observe deux angles de contact différents : l'angle d'avancée et l'angle de reculée, déterminés à l'avant, respectivement à l'arrière de la goutte, par rapport au sens de son déplacement. Ces angles sont des valeurs atteintes à la limite du décrochement de la goutte. On appelle hystérèse la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée. Une goutte d'eau présentant une hystérèse élevée ou un angle de reculée faible aura du mal à s'écouler sur un substrat.

Ainsi, on comprend aisément qu'une hydrophobie efficace est conditionnée à la fois par un angle d'avancée élevé et une hystérèse faible.

Les inventeurs ont précisément obtenu, sur ce plan, des résultats excellents encore jamais atteints à l'heure actuelle. Sur un substrat conforme à l'invention et préalablement soumis à un traitement hydrophobe, il a été obtenu un écoulement exceptionnellement aisé et rapide de gouttes de liquide, plus précisément d'eau. Qui plus est, il a pu être vérifié que les mesures prévues conformément à l'invention permettent, pour le moins, de préserver, voire augmenter les effets d'un traitement hydrophile appliqué à un substrat.

Selon l'invention, cet objectif essentiel, consistant à exacerber les propriétés d'hydrophobie/oléophobie ou hydrophilie/oléophilie d'un substrat, est réalisé par un substrat sur lequel ont été formées des irrégularités de dimensions submicroniques appartenant, dans leur quasi-totalité, à au moins deux classes différentes dont les valeurs représentatives respectives varient d'un facteur au moins égal à 5 ou au plus égal à 1/5.

Une variante particulièrement avantageuse se caractérise par l'existence de deux classes de dimensions différentes, telles qu'elles viennent d'être définies, dont les valeurs représentatives varient respectivement d'un facteur au moins égal à 100 ou au plus égal à 1/100.

Pour préserver les qualités optiques, notamment d'un substrat transparent, les dimensions des irrégularités n'excèdent de préférence pas 150 nm, afin d'éviter ou limiter l'apparition d'une transmission diffuse de la lumière.

Les irrégularités constituent un relief en bosses et creux sur le substrat et répondent en général plus ou moins à des formes géométriques régulières ayant, par rapport au substrat, une orientation quelconque. Les termes « bosses et creux », servant à définir l'objet de l'invention, doivent être compris au sens large comme signifiant simplement présence, respectivement absence de matière. Les dimensions des irrégularités, au sens de l'invention, correspondent ainsi sensiblement à des diamètres de sphères ou de cylindres, des hauteurs de cylindres ou des arêtes de polyèdres, orientés, par rapport au plan du substrat, perpendiculairement à celui-ci, parallèlement ou selon une direction quelconque. Ces dimensions peuvent aussi correspondre à celles d'un

creux, notamment à l'espace entre deux protubérances, ou à la profondeur d'un tel creux.

Selon un premier mode de réalisation, les irrégularités sont constituées, en totalité ou en partie, par des objets inclus en surface du substrat et présentant, pour chacun d'eux, au moins deux dimensions appartenant à des classes différentes, telles que définies ci-dessus. Ces objets peuvent être différents ou identiques, mais consistent avantageusement en bâtonnets identiques d'orientation unique, notamment perpendiculaire au plan du substrat, ou d'orientation multiple.

Selon un deuxième mode de réalisation, le relief en bosses et creux du substrat est formé, en totalité ou en partie, par des objets de dimensions relativement petites, greffés sur des objets appartenant à une classe de dimensions supérieures, au sens de l'invention. Il convient, bien entendu, de disséminer suffisamment les objets de dimensions supérieures sur le substrat, de telle sorte qu'ils ne forment pas un amas compact dans lequel il n'est plus possible de discerner leur dimension propre. Du reste, ceci vaut également pour les objets de petites dimensions.

Dans un troisième mode de réalisation, ne se différenciant que légèrement du précédent, les irrégularités superficielles du substrat consistent en agglomérats d'objets relativement petits en objets appartenant, évidemment, à une classe de dimensions supérieures. Comme pour le cas précédent, il importe que l'agencement de tous les objets laisse apparaître à la fois les deux ordres de dimensions d'irrégularités. En particulier, il est nécessaire que les petits objets en couches externes des agglomérats soient suffisamment espacés les uns par rapport aux autres.

Dans l'esprit de l'invention, le substrat, muni de son revêtement, est avantageusement transparent ; il peut être à base de verre ou de matière plastique telle que poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA), polyvinylbutyral (PVB), polycarbonate (PC) ou polyuréthane (PU).

Selon une caractéristique avantageuse, les irrégularités sont créées à la surface du substrat par formation d'un revêtement de texturation, dans lequel elles sont dues à des particules d'un agent photocatalytique tel que le dioxyde de titane TiO_2 . En l'absence de tout traitement hydrophobe/oléophobe, un tel

revêtement présente, dès qu'il est exposé à un rayonnement adéquat comme la lumière visible et/ou les ultraviolets, deux propriétés intéressantes : par la présence d'oxyde de titane photocatalytique, comme déjà vu, il favorise la disparition progressive, au fur et à mesure de leur accumulation, de salissures d'origine organique, en provoquant leur dégradation par un processus d'oxydation radicalaire.

D'autre part, il présente également une surface à caractère hydrophile/oléophile prononcé, notamment lorsqu'il comporte un liant minéral, ce qui amène un deuxième avantage non négligeable : un caractère hydrophile permet un mouillage parfait de l'eau qui peut se déposer sur le revêtement. Au lieu d'un dépôt de gouttelettes d'eau sous forme de buée gênant la visibilité, on a en fait un mince film continu d'eau qui se forme à la surface du revêtement et qui est tout à fait transparent. Cet effet « anti-buée » est notamment démontré par la mesure d'un angle de contact à l'eau inférieur à 5° après exposition à la lumière.

Conjointement à un caractère hydrophile, il peut aussi présenter un caractère oléophile, permettant le « mouillage » des salissures organiques qui, comme pour l'eau, tendent alors à se déposer sur le revêtement sous forme d'un film continu moins visible que des « taches » bien localisées. On obtient ainsi un effet « anti-salissures organiques » qui s'opère en deux temps : dès qu'elle se dépose sur le revêtement, la salissure est déjà peu visible. Ensuite, progressivement, elle disparaît par dégradation radicalaire amorcée par photocatalyse.

Par conséquent, l'application d'un substrat conforme à l'invention à un vitrage anti-salissures et anti-buée est également un objet de l'invention.

Bien entendu, les irrégularités en relief créées à la surface du substrat peuvent être dues à des particules quelconques, non photocatalytiques, telles que d'oxydes métalliques ou, par exemple, de SiO₂, à condition qu'elles présentent au moins deux classes de dimensions différentes telles que définies précédemment.

Selon une autre caractéristique avantageuse, on rend le substrat hydrophobe, soit en incorporant des molécules conférant cette propriété lors de la formation du revêtement comportant les irrégularités, soit en déposant à

froid sur le substrat éventuellement muni d'un tel revêtement un film monomoléculaire comportant de telles molécules, qui ne modifie pratiquement pas la géométrie de surface sous-jacente.

De préférence, l'agent hydrophobe répond à la formule :



avec :

- $n = 0$ à 12, de préférence 5 à 9,
 - $m = 2$ à 5, de préférence 2,
 - $X =$ est un groupement hydrolysable tel qu'un atome d'hydrogène, de
- 10 chlore, un groupement alcoxy ou, de préférence, méthoxy, éthoxy ou propoxy.

Bien que des mélanges de composés dans lesquels n est compris entre 5 et 9 soient convenables pour la réalisation de l'invention, on utilise de préférence un composé pur pour lequel, par exemple, $n = 7$.

En conséquence, l'application du substrat ainsi obtenu à un vitrage anti-
15 pluie est également compris dans l'étendue de l'invention.

Diverses techniques de création d'irrégularités aux dimensions requises à la surface du substrat sont envisageables.

Il est possible de procéder à une attaque par voie mécanique ou chimique telle que par un acide ou une base.

20 Les irrégularités peuvent également être introduites par application sur le substrat d'un revêtement les incorporant sous forme d'objets pré-créés, notamment selon un procédé dans lequel on dépose des colloïdes dans une matrice sol-gel. Le mode de dépôt utilisé est du type trempé, « cell-coating », « spin-coating », enduction laminaire, pulvérisation de liquide ou « flow-
25 coating ».

Dans un autre mode de réalisation, les irrégularités sont créées aux dimensions requises pendant la formation du revêtement sur le substrat. Cette création peut résulter d'une association, telle qu'une agglomération, d'objets plus petits introduits au départ et/ou d'une technique de formation du
30 revêtement appropriée, telle que CVD (Chemical Vapor Deposition) ou pyrolyse.

L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples qui suivent,

insérés à titre d'illustration.

EXEMPLE 1

On dépose sur une sous-couche d'oxycarbure de silicium SiOC, qui a été appliquée sur une feuille de verre float, des colloïdes de dioxyde de titane TiO₂ dans une matrice sol-gel.

La sous-couche de SiOC peut être obtenue par CVD à partir d'un mélange de SiH₄ et d'éthylène en dilution dans de l'azote, comme décrit dans la demande de brevet EP-A-0 518 755. Cette sous-couche est particulièrement efficace pour empêcher la tendance à la diffusion d'alcalins (Na⁺, K⁺) et d'alcalino-terreux (Ca⁺⁺) provenant du substrat de verre float vers le revêtement incorporant les colloïdes de TiO₂. Ces éléments peuvent en effet diminuer l'adhésion du revêtement.

Les colloïdes sont déposés à l'aide d'une dispersion comprenant :

- une formulation à base de tétraéthoxyde de silicium Si(OEt)₄ dilué dans l'éthanol à raison de 0,1 mole par litre d'éthanol, et
- une dispersion à 20 % en poids de particules de TiO₂ dans l'éthylène glycol.

La formulation et la dispersion organique sont en proportions relatives telles que la teneur en particules de dioxyde de titane dans la dispersion et ajustée de façon à obtenir une teneur de 80 % en poids de dioxyde de titane dans le revêtement une fois déposé (masse de TiO₂ provenant des particules / masse de TiO₂ des particules + masse de SiO₂ obtenu par décomposition de Si(OEt)₄ en supposant que la décomposition est totale).

Les colloïdes de TiO₂ sont de forme lenticulaire ; leur taille est d'environ 45 nm et ils sont constitués d'amalgames de nanocristallites de taille 7 nm, ces deux dimensions demeurant parfaitement discernables après formation du revêtement, notamment sur un cliché de microscope électronique à balayage.

Pour le dépôt du revêtement comprenant finalement les colloïdes de TiO₂ dans un liant minéral constitué par SiO₂, on utilise la technique du trempé. Le durcissement du revêtement sur le substrat est assuré par un traitement thermique comprenant un chauffage à 100°C pendant 4 heures, puis à 550°C pendant 4 heures.

On greffe alors sur la surface ainsi obtenue un film monomoléculaire hydrophobe consistant en l'heptadécafluorodécyltrichlorosilane de formule : $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{Cl})_3$, par trempé dans une solution de ce composé à 0,3 % en poids dans du décane. Le greffage est alors effectué sous air sec.

- 5 On obtient un film de silane fluoré greffé, d'une épaisseur uniforme de l'ordre de quelques Angströms ne modifiant pas sensiblement la géométrie du revêtement de texturation sous-jacent. Les dimensions d'irrégularités de 7 et 45 nm restent mesurables, également dans le produit final.

- 10 Les angles d'avancée et de reculée sont mesurés par croissance, respectivement décroissance d'une goutte d'eau, effectuées au moyen d'une pipette. Dans le premier cas, l'angle de contact croît au fur et à mesure de la croissance de la goutte, puis décroît, au moment où l'on observe un décrochement, c'est-à-dire un déplacement brusque du point triple. L'angle de contact mesuré à cet instant précis est l'angle d'avancée. Dans le second cas,
- 15 c'est l'inverse qui se produit.

Les angles d'avancée et de reculée obtenus en l'espèce sont de 170° , respectivement 120° .

- Ces valeurs sont à comparer avec celles obtenues pour un film monomoléculaire hydrophobe greffé dans les conditions décrites précédemment sur du verre float standard (sans irrégularités de surface) :
- 20 angle d'avancée de l'ordre de $110-120^\circ$ et angle de reculée de l'ordre de $80-90^\circ$.

EXEMPLE 2

- L'exemple 1 a été reproduit en remplaçant les colloïdes lenticulaires de TiO_2 par des nanocristallites de TiO_2 présentant, comme unique dimension, un
- 25 diamètre de 5 nm.

- En réalité, la mise en oeuvre des conditions opératoires décrites dans l'exemple 1 aboutit à une association multicouche des nanocristallites, dans laquelle on distingue, outre la dimension initiale de 5 nm, des amas d'une
- 30 dimension maximale approximative de 20 nm. Ces deux dimensions se différencient d'un facteur 4 ; les irrégularités correspondantes, bien que rapprochant le produit obtenu de l'invention, l'en excluent donc cependant.

Les angles d'avancée et de reculée observés sont respectivement de

145 et 110°, ce qui correspond, par rapport à l'exemple 1, à la fois à une diminution de l'angle d'avancée et de l'angle de reculée.

La comparaison avec l'exemple 1 montre, pour ce dernier, une propriété hydrophobe supérieure à un degré inattendu, pour un rapport des deux

5 dimensions de $\frac{45}{7} = 6,43$ au lieu de $\frac{20}{5} = 4$ pour l'exemple 2.

EXEMPLE 3

On reproduit l'exemple 1 en remplaçant les colloïdes lenticulaires de TiO₂ par des colloïdes de SiO₂ sphériques de 50 nm de diamètre qui, dans les conditions opératoires précitées, forment une monocouche, de sorte que seule
10 leur dimension initiale peut être observée dans le produit final, recouvert du film monomoléculaire hydrophobe.

Les angles d'avancée et de reculée sont respectivement de 146 et 93°.

En comparaison avec l'exemple 1, l'angle de reculée est particulièrement faible, du même ordre que celui mentionné ci-dessus pour du verre float
15 standard revêtu d'un film monomoléculaire hydrophobe greffé.

Cet exemple indique le caractère essentiel des irrégularités de surface appartenant à au moins deux classes de dimensions différentes.

Par conséquent, l'invention répond au mieux à la préoccupation d'obtenir, en premier lieu, un angle d'avancée élevé et, en second lieu, une
20 hystérèse faible ou un angle de reculée élevé. Elle met donc à disposition un substrat dont le caractère hydrophobe est nettement plus élevé que ce que l'on connaissait jusqu'à présent.

Qui plus est, en l'absence d'un traitement hydrophobe du substrat selon l'invention, un tel substrat ayant un revêtement de texturation à base de
25 particules de dioxyde de titane présente d'excellentes propriétés anti-salissures et anti-buée. En particulier, la buée ne se forme pas sur ce substrat ou n'est pas perceptible. Ceci traduit un degré d'hydrophilie/oléophilie élevé. Ainsi rend on possible l'obtention d'un substrat possédant au choix l'une de ces propriétés contraires, par une simple adaptation.

REVENDICATIONS

1. Substrat dont au moins une partie d'au moins une des faces présente une géométrie, éventuellement obtenue au moyen d'un revêtement, et qui diffère de celle d'une nappe régulière idéale, parfaitement plane ou même
5 légèrement bombée, en ce qu'elle présente un relief en bosses et creux pouvant être définis par des dimensions submicroniques qui, dans leur quasi-totalité, appartiennent à au moins deux classes différentes dont les valeurs représentatives respectives varient d'un facteur au moins égal à 5 ou au plus égal à 1/5.
- 10 2. Substrat selon la revendication 1, caractérisé par l'existence de deux classes de dimensions différentes dont les valeurs représentatives respectives varient d'un facteur au moins égal à 100 ou au plus égal à 1/100.
3. Substrat selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on choisit, pour lesdites dimensions submicroniques, des valeurs au plus égales à
15 150 nm.
4. Substrat selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le relief en bosses et creux est formé, en totalité ou en partie, d'un ou plusieurs groupes d'objets sensiblement identiques et présentant au moins deux dimensions appartenant à des classes différentes.
- 20 5. Substrat selon la revendication 4, caractérisé en ce que le relief est formé d'un groupe de bâtonnets d'orientation unique ou multiple.
6. Substrat selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le relief en bosses et creux est formé, en totalité ou en partie, par des premiers objets greffés sur des seconds objets appartenant, pour chaque couple ainsi
25 constitué, à une classe de dimensions supérieures.
7. Substrat selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le relief en bosses et creux est formé, en totalité ou en partie, par des premiers objets agglomérés de manière à former des seconds objets appartenant, pour chaque couple ainsi constitué, à une classe de dimensions supérieures.
- 30 8. Substrat selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, même muni de son revêtement éventuel, il est transparent.
9. Substrat selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est essentiellement constitué de verre ou de matière plastique.

10. Substrat selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est muni d'un revêtement comportant un agent photocatalytique tel que l'oxyde de titane.

5 11. Substrat selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est muni d'un revêtement comprenant un agent hydrophobe.

12. Substrat selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, après qu'il a été éventuellement muni d'un revêtement, il est recouvert d'une couche comportant un agent hydrophobe, cette couche consistant notamment en un film monomoléculaire ne modifiant pas sensiblement la géométrie de
10 surface du substrat éventuellement muni de son revêtement.

13. Substrat selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que l'agent hydrophobe est un alkylsilane fluoré de formule générale :



dans laquelle :

- 15
- $n = 0$ à 12,
 - $m = 2$ à 5,
 - $X =$ est une fonction hydrolysable.

14. Application d'un substrat selon la revendication 10 à un vitrage anti-salissures et anti-buée.

20 15. Application d'un substrat selon l'une des revendications 11 à 13 à un vitrage anti-pluie.

16. Procédé de préparation d'un substrat selon la revendication 1 par attaque mécanique ou chimique, acide ou basique.

25 17. Procédé de formation d'un revêtement sur un substrat selon la revendication 1, avec incorporation d'objets pré-crées présentant des dimensions appartenant à au moins deux classes différentes.

18. Procédé selon la revendication 17 comprenant une étape consistant à déposer des colloïdes dans une matrice sol-gel.

30 19. Procédé de formation d'un revêtement sur un substrat selon la revendication 1, comprenant la création d'objets présentant des dimensions appartenant à au moins deux classes différentes, par association d'objets plus petits et/ou mise en oeuvre d'une technique de formation appropriée, telle que CVD ou pyrolyse.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/02068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C03C17/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 651 379 A (TDK CORP) 3 May 1995 see page 4, line 24 - line 31 ---	1-3
X	US 4 474 843 A (MIYOSHI TAKAHITO ET AL) 2 October 1984 see column 1, line 66 - column 2, line 7 ---	1
A	US 4 944 986 A (ZUEL DAVID C) 31 July 1990 see the whole document ---	1-9, 16
A	EP 0 629 673 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 21 December 1994 see page 2, line 50 - page 5, line 2 ---	1, 8, 9, 11-13
A	EP 0 545 258 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 9 June 1993 see column 1, line 45 - column 2, line 20 ---	1, 8, 9, 11-13, 18
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 February 1998

Date of mailing of the international search report

06/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Shade, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No

PCT/FR 97/02068

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 675 086 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 4 October 1995 see the whole document -----</p>	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02068

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0651379 A	03-05-95	JP 7029150 A WO 9427290 A US 5616398 A	31-01-95 24-11-94 01-04-97
US 4474843 A	02-10-84	JP 57053825 A JP 1679896 C JP 2062894 B JP 57050327 A DE 3132604 A	31-03-82 13-07-92 26-12-90 24-03-82 09-06-82
US 4944986 A	31-07-90	CA 1331920 A US 5120605 A	13-09-94 09-06-92
EP 0629673 A	21-12-94	JP 2500149 B JP 7009608 A JP 4239633 A JP 4249146 A JP 7086146 B JP 2500150 B JP 4255343 A JP 2622316 B JP 4359031 A DE 69120788 D DE 69120788 T DE 69218811 D DE 69218811 T EP 0493747 A EP 0497189 A JP 4288349 A KR 9615626 B KR 9608915 B US 5407709 A US 5437894 A US 5284707 A US 5324566 A KR 9702941 B	29-05-96 13-01-95 27-08-92 04-09-92 20-09-95 29-05-96 10-09-92 18-06-97 11-12-92 14-08-96 07-11-96 15-05-97 17-07-97 08-07-92 05-08-92 13-10-92 18-11-96 09-07-96 18-04-95 01-08-95 08-02-94 28-06-94 13-03-97
EP 0545258 A	09-06-93	JP 5147976 A CA 2084045 A,C DE 69201856 D	15-06-93 30-05-93 04-05-95

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02068

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0545258 A		DE 69201856 T KR 9514694 B US 5403368 A	27-07-95 13-12-95 04-04-95
EP 0675086 A	04-10-95	AT 147366 T AU 4216893 A CA 2101360 A CN 1093060 A DE 69307208 D DE 69307208 T EP 0581216 A ES 2096152 T JP 6293519 A JP 7002522 A JP 7000819 A	15-01-97 03-02-94 29-01-94 05-10-94 20-02-97 05-06-97 02-02-94 01-03-97 21-10-94 06-01-95 06-01-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: e Internationale No

PCT/FR 97/02068

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C03C17/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 651 379 A (TDK CORP) 3 mai 1995 voir page 4, ligne 24 - ligne 31 ---	1-3
X	US 4 474 843 A (MIYOSHI TAKAHITO ET AL) 2 octobre 1984 voir colonne 1, ligne 66 - colonne 2, ligne 7 ---	1
A	US 4 944 986 A (ZUEL DAVID C) 31 juillet 1990 voir le document en entier ---	1-9, 16
A	EP 0 629 673 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 21 décembre 1994 voir page 2, ligne 50 - page 5, ligne 2 --- -/--	1, 8, 9, 11-13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 février 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/03/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Shade, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De le Internationale No
PCT/FR 97/02068

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 545 258 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 9 juin 1993 voir colonne 1, ligne 45 - colonne 2, ligne 20 ---	1,8,9, 11-13,18
A	EP 0 675 086 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 4 octobre 1995 voir le document en entier -----	10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der e Internationale No

PCT/FR 97/02068

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0651379 A	03-05-95	JP 7029150 A WO 9427290 A US 5616398 A	31-01-95 24-11-94 01-04-97
US 4474843 A	02-10-84	JP 57053825 A JP 1679896 C JP 2062894 B JP 57050327 A DE 3132604 A	31-03-82 13-07-92 26-12-90 24-03-82 09-06-82
US 4944986 A	31-07-90	CA 1331920 A US 5120605 A	13-09-94 09-06-92
EP 0629673 A	21-12-94	JP 2500149 B JP 7009608 A JP 4239633 A JP 4249146 A JP 7086146 B JP 2500150 B JP 4255343 A JP 2622316 B JP 4359031 A DE 69120788 D DE 69120788 T DE 69218811 D DE 69218811 T EP 0493747 A EP 0497189 A JP 4288349 A KR 9615626 B KR 9608915 B US 5407709 A US 5437894 A US 5284707 A US 5324566 A KR 9702941 B	29-05-96 13-01-95 27-08-92 04-09-92 20-09-95 29-05-96 10-09-92 18-06-97 11-12-92 14-08-96 07-11-96 15-05-97 17-07-97 08-07-92 05-08-92 13-10-92 18-11-96 09-07-96 18-04-95 01-08-95 08-02-94 28-06-94 13-03-97
EP 0545258 A	09-06-93	JP 5147976 A CA 2084045 A,C DE 69201856 D	15-06-93 30-05-93 04-05-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De: e Internationale No

PCT/FR 97/02068

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0545258 A		DE 69201856 T KR 9514694 B US 5403368 A	27-07-95 13-12-95 04-04-95
EP 0675086 A	04-10-95	AT 147366 T AU 4216893 A CA 2101360 A CN 1093060 A DE 69307208 D DE 69307208 T EP 0581216 A ES 2096152 T JP 6293519 A JP 7002522 A JP 7000819 A	15-01-97 03-02-94 29-01-94 05-10-94 20-02-97 05-06-97 02-02-94 01-03-97 21-10-94 06-01-95 06-01-95